

# n-Propanol+acetic acid 및 n-propanol+n-propionic acid 계의 하부 인화점 측정 및 예측

하동명 · 이성진<sup>†\*</sup>

세명대학교 보건안전공학과 · \*세명대학교 임상병리학과  
(2007. 5. 17. 접수 / 2007. 7. 30. 채택)

## The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for n-Propanol+Acetic acid and n-Propanol+n-Propionic Systems

Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee<sup>†\*</sup>

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

<sup>\*</sup>Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received May 17, 2007 / Accepted July 30, 2007)

**Abstract** : Flash points for the flammable binary systems, n-propanol+acetic acid and n-propanol+n-propionic acid, were measured by Cleveland open cup tester. The Raoult's law, the van Laar equation and the UNIQUAC equation were used for predicting flash points and were compared with experimentally-derived data. The calculated values based on the van Laar and UNIQUAC equations were found to be better than those based on the Raoult's law. And the predictive curve of the flash point prediction model based on the UNIQUAC equation described the experimentally-derived data more effectively than was the case when the prediction model was based upon the the van Laar equation.

**Key Words** : Flash point, Cleveland open cup apparatus, n-Propanol+acetic acid system, van Laar equation, UNIQUAC equation

### 1. 서 론

산업 현장에서는 각종 가연성 물질이 취급되고 있다. 이때, 화재 및 폭발로부터 안전을 확보하기 위해서 현장 종사자가 반드시 숙지해야 할 사항은 가연성 물질의 인화점에 대한 지식이다. 순수성분의 인화점에 대한 정보는 관련 문헌에 충분히 제시되어 있으나, 가연성 혼합물에 대한 정보는 거의 없는 것이 사실이다.

인화점은 가연성 액체의 화재 및 폭발 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성 액체의 액면 근처에서 인화될 때 필요한 증기가 발산되는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다<sup>1)</sup>.

인화점 측정 장치는 밀폐식 장치와 개방식 장치로 분류할 수 있으며<sup>2)</sup>, 개방식 장치에 의한 인화점 측정치가 밀폐식 장치에 의한 것 보다 높은 것으로 보고되어 있다<sup>3)</sup>. 본 연구에서는 인화점을 측정하기 위해서 상용화된 클리브랜드 개방식 장치를 사용하였다.

다성분계 혼합물의 인화점을 예측하기 위한 연구가 진행되어 왔다. Affens 등<sup>4)</sup>은 다성분계 탄화수소 혼합물의 인화점 예측모델에 관한 연구를 하였고, Gmehling 등<sup>5)</sup>은 가연성 3성분계 혼합물의 인화점을 그룹기여법(group contribution method)인 UNIFAC 식을 이용하여 예측하였다. Ha 등<sup>6)</sup>은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대한 인화점 추산 모델을 전개 하였으며, Hanley<sup>7)</sup>는 다성분계 밀폐계 인화점 계산에 대한 모델을 제시 하였다. Ha 등<sup>8)</sup>은 가연성 이성분계 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 측정 및 추산하였으며, Liaw

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
pappi68@hanmail.net

등<sup>9)</sup>은 가연성 삼성분계 인화점 예측 방법론을 제시하였다. 최근 Lee와 Ha<sup>10)</sup>는 팬스키마틴 밀폐식 장치를 이용하여 가연성과 비가연성 혼합물의 인화점을 측정 및 예측한 바 있다.

본 연구에서는 가연성 혼합물인 n-propanol+acetic acid계 및 n-propanol+n-propionic acid 계에 대해 클리브랜드 개방식 장치를 이용하여 하부 인화점을 측정하였고, 이를 Raoult의 법칙, van Laar 식 및 UNIQUAC 식을 활용한 계산값과 비교 검토하였다. 여기서, 얻은 자료를 화재 및 폭발을 방지하는 자료로 제공하고자 하며, 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

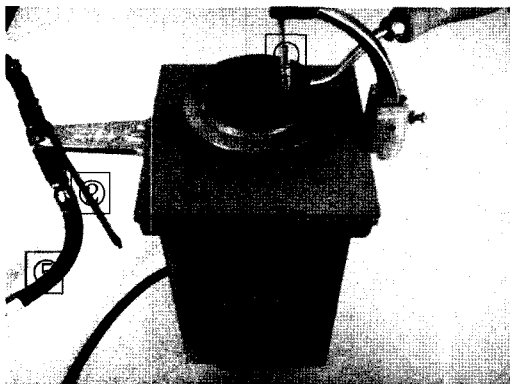
## 2. 실험

### 2.1. 실험장치

본 실험에서는 클리브랜드 개방식(Cleveland open cup)장치를 사용하였고, 그 자세한 묘사는 Fig. 1에 나타내었다. 본 장치는 몸체부, 시료컵(test cup) 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

몸체부는 가열장치, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있으며, 시료컵(test cup)장치부의 시료컵은 용량이 80mL 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, 시료컵 조절기(test cup handle), 온도계 삽입구 등으로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(test flame applicator), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성되어 있다.

### 2.2. 실험재료



- ① A thermometer
- ② A test flame applicator
- ③ A test cup
- ④ A heating plate
- ⑤ A hose to a gas source
- ⑥ A heater inside
- ⑦ A current Regulator

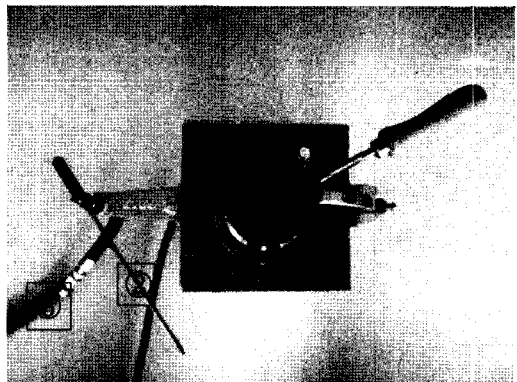
Fig. 1. Photograph of Cleveland open cup apparatus.

본 실험에서는 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 n-propanol, acetic acid 그리고 n-propionic acid 등을 대상으로 실험하였다. n-Propanol(99.0%)은 순정화학(純正化學)주식회사의 시약을 사용하였고, acetic acid(99.0%)와 n-propionic acid(99.0%)는 일본의 Junsei 회사 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였으며, 별도의 정제과정은 거치지 않았다.

### 2.3. 실험방법

본 연구에서의 실험은 ASTM D92<sup>2)</sup> 규정에 따라 다음과 같은 순서로 진행되었다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) 시료컵의 표시선까지 80mL의 시료(혼합용제)를 채우고, 시약 표면의 기포를 제거했다.
- 3) 시험불꽃을 점화하고 화염의 크기를 직경 4mm가 되도록 조정했다.
- 4) 시약의 온도가 60초간 6°C의 비율로 상승하도록 가열하고, 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 통과시켰다.
- 5) 제 4)번의 방법에 의하여 인화되지 않는 경우에는, 시약의 온도가 0.5°C 상승할 때마다 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 일직선으로 1초간 통과시키는 조작을 인화할 때까지 반복하였다.
- 6) 제 5)번의 방법에 의하여 인화된 가장 낮은 온도를 인화점으로 하였다.



### 3. 이성분계 가연성 혼합물의 하부 인화점 예측

우선 이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그러면, 다음과 같은 르 샤틀리에 법칙<sup>11)</sup>이 적용된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (1)$$

여기서,  $i$ 는 혼합물 속의 단일성분  $i$ 를 의미하며,  $y$ 는 기상 몰분율을 의미한다. 또한,  $LFL$ 는 하부인화 한계를 의미한다. 또한,  $LFL_i$  인화점에서의 포화증기압인  $P_{i,fp}^{sat}$ 와 기-액 상평형 상태에서의 전체압력인  $P$ 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2)$$

온도  $T$  및 압력  $P$  조건 하에서 혼합물 속의 성분  $i$ 가 기-액 상평형 상태에 놓여 있다면, 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

여기서,  $\phi$ 는 퓨가서티 계수,  $x$ 는 액상 몰분율,  $\gamma$ 는 활동도 계수,  $f$ 는 퓨가서티를 의미한다.

한편, 고압이 아닌 낮은 압력 조건 하에서 기상은 이상기체에 가까운 행동을 보인다. 따라서, 퓨가서티 계수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\phi_i = 1 \quad (4)$$

또한, 액상상태의 순수성분  $i$ 의 퓨가서티는 다음과 같이 표현된다.

$$f_i \cong P_i^{sat} \quad (5)$$

여기서,  $P_i^{sat}$ 는 온도  $T$ 에서의 증기압이다. 따라서, 식 (3)에 식 (4)와 식 (5)를 삽입하여 정리하면 다음과 같다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6)$$

혹은

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (7)$$

식 (1)에 식 (2)와 식 (7)을 삽입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (8)$$

여기서,  $x$ 는 실험으로부터 얻어진다. 그리고, 순수성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식<sup>12)</sup>으로부터 계산할 수 있다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (9)$$

여기서  $A$ ,  $B$  및  $C$ 는 Antoine 상수이며  $T$ 의 단위는 섭씨온도(°C)이다. 또한, Antoine 상수인  $A$ ,  $B$  및  $C$ 는 문헌<sup>12)</sup>으로부터 얻을 수 있으며, Table 1에 정리해 제시하였다. 그리고  $T$ 의 단위는 섭씨온도(°C)이다.

인화점에서의 순수성분  $i$ 의 증기압( $P_{i,fp}^{sat}$ )은 순수성분  $i$ 의 인화점( $T_{i,fp}$ )을 식 (9)에 대입하므로써 구할 수 있다. 또한, 본 연구에서는 활동도계수( $\gamma$ )를 계산하기 위해서 Raoult의 법칙, van Laar식 및 UNIQUAC 식<sup>12)</sup>을 활용하였으며, 다음의 식 (10)과 식 (11)에 각각 제시하였다.

van Laar 식 :

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (10)$$

UNIQUAC 식 :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j$$

$$- q'_i \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}} \quad (11)$$

Table 1. The Antoine coefficients of the components

Components	Coefficients		
	A	B	C
n-Propanol	8.3789	1788.02	227.438
n-Acetic acid	8.0210	1936.01	258.451
n-Propionic acid	7.9906	1929.30	236.430

**Table 2.** The binary parameters of the van Laar and UNIQUAC equations for each binary system

Systems	van Laar		UNIQUAC*	
	A12	A21	A12	A21
n-Propanol(1)+Acetic acid(2)	-0.0879	-0.0657	-25.6147	7.2291
n-Propanol(1)+n-Propionic acid(2)	-0.3039	-0.2867	-83.3064	-4.4180

\*UNIQUAC : A<sub>12</sub> = g<sub>12</sub> - g<sub>11</sub>, A<sub>21</sub> = g<sub>21</sub> - g<sub>22</sub>(cal/mol)

여기에서,

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

$$l_j = \frac{z}{2} (\tau_j - q_j) - (r_j - 1), Z=10$$

활동도계수( $\gamma_i$ )는 Raoult의 법칙을 적용할 때는 1이 되며, van Laar식과 UNIQUAC식을 활용하여 구했다. 한편, van Laar식 및 UNIQUAC식의 이성분계 파라미터는 관련 문헌<sup>13)</sup>으로부터 구했으며, 다음의 Table 2에 제시하였다.

이상과 같이 식 (8)을 만족하는 온도를 계산하므로써 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다.

#### 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 n-propanol+acetic acid 및 n-propanol+n-propionic acid계의 하부 인화점을 측정하였으며, 이상용액과 비이상용액의 성질 가운데 어느 용액의 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상용액인 경우에는 활동도계수 모델식(van Laar식 및 UNIQUAC식)을 이용한 예측식을 사용하였다. 그 결과를 그 결과를 Table 3과 4에 제시하였다.

Table 3과 4에서는 실험값과 이론식(van Laar식 및 UNIQUAC식)에 의한 추산값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 추산값의 차이 정도를 알기위해 통계학에서 사용하는 A.A.D.(average absolute deviation)를 이용하였다<sup>14)</sup>.

$$A.A.D. = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{exp} - T_i^{cal}|}{N} \quad (12)$$

여기서,  $T_i^{exp}$ 는 실험을 통해 얻어진 인화점이고,  $T_i^{cal}$ 는 모델식에 의해 추산된 인화점이다. 그리고 N은 자료수이다.

**Table 3.** Experimental and predictive flash points of n-propanol+acetic acid system

Mole Fractions (n-propanol:acetic acid)	Exp.	Raoult's law	van Laar equation	UNIQUAC equation
1.000 : 0.000	32.3	-	-	-
0.922 : 0.078	32.5	33.25	33.28	33.28
0.709 : 0.291	35.0	36.26	36.40	36.43
0.501 : 0.499	43.8	40.01	40.32	40.37
0.299 : 0.701	47.8	44.98	45.46	45.53
0.097 : 0.903	49.8	52.65	53.09	53.12
0.000 : 1.000	58.5	-	-	-
A.A.D.	-	2.29	2.26	2.25

**Table 4.** Experimental and predictive flash points of n-propanol+n-propionic acid system

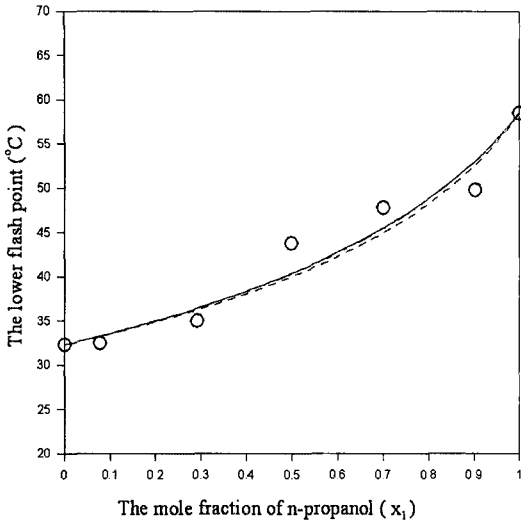
Mole Fractions (n-propanol:propionic acid)	Exp.	Raoult's law	van Laar equation	UNIQUAC equation
1.000 : 0.000	32.3	-	-	-
0.904 : 0.096	33.3	33.58	33.70	33.74
0.703 : 0.297	36.3	36.70	37.28	37.45
0.499 : 0.501	42.3	40.69	41.96	42.30
0.298 : 0.702	49.3	45.97	47.84	48.27
0.089 : 0.911	54.5	54.24	55.61	55.85
0.000 : 1.000	59.5	-	-	-
A.A.D.	-	1.18	0.88	0.79

실험값과 van Laar식 및 UNIQUAC식에 의한 예측값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Fig. 2과 3에 나타내었다.

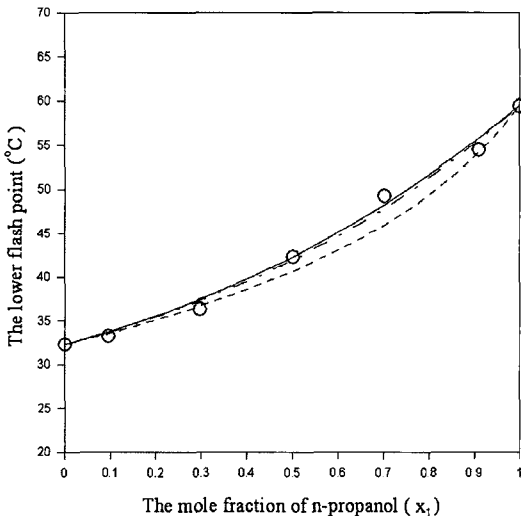
Table 3에서 살펴본 것과 같이, n-propanol+acetic acid계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이(A.A.D.)는 2.29℃이었고, van Laar식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 2.26℃이었고, UNIQUAC식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 2.25℃이었다.

또한, Table 4를 살펴보면, n-propanol+n-propionic acid계의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 1.18℃이었고, van Laar식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 0.88℃이었고, UNIQUAC식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 0.79℃이었다.

세 모델식(Raoult의 법칙, van Laar식 및 UNIQUAC식)은 비교적 실험값을 잘 모사하고 있으나, A.A.D에서 알 수 있듯이 활동도 계수 모델식(van Laar식 및 UNIQUAC식)에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다는 실험값에 더욱 근사함을 확인하



**Fig. 2.** The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the n-propanol(1)+acetic acid(2) system :  
 calculated values based on the Raoult's law ( - - - ) :  
 calculated values based on the van Laar equation ( - · - · - ) :  
 calculated values based on the UNIQUAC equation ( ——— ) :  
 experimental lower flash points by this work (○ ○)



**Fig. 3.** The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the n-propanol(1)+n-propionic acid(2) system :  
 calculated values based on the Raoult's law ( - - - ) :  
 calculated values based on the van Laar equation ( - · - · - ) :  
 calculated values based on the UNIQUAC equation ( ——— ) :  
 experimental lower flash points by this work (○ ○)

였다. 이로써, 본 실험 시스템은 비이상용액의 성질을 따른다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, UNIQUAC 식이 미세하게 van Laar 식에 비해 실험값에 대한 모사성이 뛰어난 것을 확인하였다.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 다양하게 사용되고 있는 여러 혼합용제의 인화점 예측이 가능해졌으므로 공정의 안전 확보에 활용되기를 기대한다.

## 5. 결론

n-Propanol+acetic acid 계와 n-propanol+n-propionic acid 계에 대해 클리브랜드 개방식 장치를 이용한 인화점 측정치와 액체 혼합 열역학 개념에 의한 계산값을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) n-Propanol+acetic acid 계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이(A.A.D.)는 2.29°C 이었고, van Laar 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 2.26°C 이었고, UNIQUAC 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 2.25°C 이었다.

2) n-Propanol+n-propionic acid 계의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이(A.A.D.)는 1.18°C 이었고, van Laar 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 0.88°C 이었고, UNIQUAC 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 0.79°C 이었다.

3) A.A.D.를 비교해본 결과, 활동도 계수 모델식(van Laar 식 및 UNIQUAC 식)에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다는 실험값에 더욱 근사함을 확인하였다. 이로써, 본 실험 시스템은 비이상용액의 성질을 따른다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, UNIQUAC 식이 미세하게 van Laar 식에 비해 실험값에 대한 모사성이 뛰어난 것을 확인하였다.

4) n-Propanol+acetic acid 계와 n-propanol+n-propionic acid 계의 인화점 자료는 화학공정설계 및 수송에서 안전성을 확보하는 자료로 제공되었다.

감사의 글 : 이 논문은 2006학년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의한 연구임.

## 참고문헌

- 1) E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material", 2nd

- ed., Prentice-Hall, 1990.
- 2) D.M. Ha, S.J. Lee, Y.C. Choi and H.J. Oh, "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", *Hwahak Konghak*, Vol. 41, No. 2, pp. 186~191, 2003.
  - 3) H.J. Liaw and Y.Y. Chiu, "The Prediction of the Flash Point for Binary Aqueous-Organic Solution", *J. of Hazardous Material*, Vol. A101, pp. 83~106, 2003.
  - 4) W.A. Affens and G.W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", *J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data*, Vol. 17, No. 4, pp. 482~488, 1972.
  - 5) J. Gmehling and P. Rassmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 21, No. 2, pp. 186~188, 1982.
  - 6) D.M. Ha and M.G. Kim, "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System", *J. of the KOSOS*, Vol. 12, No. 3, pp. 76~82, 1997.
  - 7) B.F. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures", *Process Safety Progress*, Vol. 17, No. 2, pp. 86~97, 1998.
  - 8) D.M. Ha, Y.S. Mok and J.W. Choi, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", *Hwahak Konghak*, Vol. 37, No. 2, pp. 146~150, 1999.
  - 9) H.J. Liaw, C.L. Tang and J.S. Lai, "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solution of Liquid", *Combustion and Flame*, Vol. 138, pp. 308~319, 2004.
  - 10) S.J. Lee and D.M. Ha, "The Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-Flammable Component", *Korean J. Chem. Eng.*, 20, No. 5, 799~802, 2003.
  - 11) Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", *Ann. Minnes.*, 19, 388, 1891.
  - 12) C.R. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, 1998.
  - 13) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol. 1, Part1-Part7, DECHEMA, 1980.
  - 14) D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials", *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, Vol. 16, No. 4, pp. 103~108, 2001.